

PCT/JP 2004/017621

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日
Date of Application:

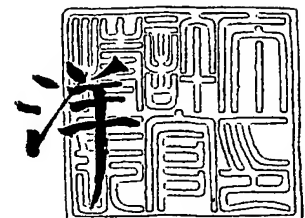
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 0 5 6 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 0 5 6 7]

出 願 人 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 2 1 6 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-207
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/058
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 寺田 和代
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 森 英和
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも、ガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を乾式成形することにより、集電体上に電極層を形成する工程を有することを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 2】

前記複合体が、異なるガラス転移温度を有する重合体を与える 2 種以上の単量体混合物を段階的に重合することにより得られるものである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記複合体が共役ジエン系重合体、及び／またはアクリレート系重合体からなる請求項 1 または 2 に記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 4】

前記複合体が微粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 5】

前記電気化学素子が電気二重層キャパシタである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学素子用電極の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子用電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の発展に伴い、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な電気化学素子の開発が行われている。中でも、エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池は、その特性を活かして携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で急速に需要が拡大している。また、寿命が長く、大電流が得られる電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動車用電源等の大容量を必要とされる用途への適用も注目されている。さらに、金属酸化物や導電性高分子の表面の酸化還元反応（疑似電気二重層容量）を利用するレドックスキャパシタもその容量の大きさから注目を集めるようになってきている。

【0003】

これら電気化学素子に用いられる電極の一般的な製造方法には、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性バインダーと、活物質とからなる塗料を塗布することにより製造する方法（塗布法）；PTFE等と活物質とを混練し、予備成形の後、プレス成形する乾式成形による製造方法などがある。しかしながら、塗布法は電極の厚膜化が困難で、容量が低い物しか得られない。またPTFE等のフッ素含有樹脂を使用した乾式成形方法は、電極層中のバインダーの分布ムラにより強度低下が生じ、これを補うためにバインダーの量を増やすと、容量低下を招き、強度と容量のバランスを取るのが困難であった。また、活性炭粉末、スチレン-ブタジエン系重合体の水性分散体、及び、水溶性の増粘性バインダーを混合してペースト化し、集電体に塗工して乾燥した後、プレス成形して電極を薄膜化し、密度を上げる方法（特許文献1）も提案されている。しかし、この方法では水溶性バインダーが活物質の表面を覆い、内部抵抗を上げ、電極の容量を低下させていた。また、スラリー粘度の固形分濃度依存性が高く、固形分濃度が僅かに変わるだけでスラリーの粘性が大きく変化するため、塗工性が変化し易く、連続操業への適用が困難であった。

【0004】

このように、従来の方法では、いずれも抵抗値が高く、容量が低いものしか得られず、また、連続操業によって長尺の電極シートを効率よく得ることは困難であった。

【特許文献1】 特開平11-162794号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は前述した従来の問題点を解決するためになされたものであり、低抵抗で、容量の高い、高性能の電気化学素子用電極を、効率的に連続操業することが可能な製造方法を提供することを課題とする。

【0006】

本発明者らは、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子の電極製造プロセスについて鋭意検討を重ねた結果、ガラス転移温度の異なる2つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して得られる混合物を乾式成形して電極層を形成することにより、効率よく高性能の電気化学素子用電極が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かくして本発明によれば、少なくとも、ガラス転移温度の異なる2つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を乾式成形することにより、集電体上に電極層を形成する工程を有することを特徴とする

電気化学素子用電極の製造方法が提供される。

【0008】

前記電気化学素子が電気二重層キャパシタであり、その活物質が炭素質物質であることが好ましい。

また、前記混合物がさらに導電性付与剤を含んでいてもよい。

また、前記電気化学素子が電気二重層キャパシタである場合、前記混合物 100 質量部当たり、前記バインダーを 0.1～50 質量部、活物質及び導電性付与剤として用いられる炭素質材料を 50～99.9 質量部含むことが好ましい。

【0009】

前記複合体が、異なるガラス転移温度を有する重合体を与える 2 種以上の単量体混合物を段階的に重合することにより得られたものであることが好ましい。

前記複合体は、共役ジエン系重合体、及び／またはアクリレート系重合体からなるものであることが好ましい。

前記複合体の粒子径が、0.01～10 μm である微粒子であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

ガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して得られる混合物を乾式成形して電極層を形成することにより、効率よく、連続操業に適した、低抵抗で、容量の高い、高性能の電気化学素子用電極が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、少なくとも、ガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を乾式成形することにより、集電体上に電極層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0012】

本発明に使用するバインダーは、少なくともガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体からなる複合体を含む。

複合体とは、二つ以上のものが合わさって一体となっているもので、本発明に使用される複合体は、ガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体からなる。本発明の製造方法では、このような複合体の中でも、異なるガラス転移温度を有する重合体を与える 2 種以上の単量体混合物を段階的に重合することにより得られる複合体が好ましく用いられる。ガラス転移温度の異なる 2 つ以上の重合体を含む複合体からなるバインダーを用いることにより、活物質の保持力、集電体への結着力が向上し、低抵抗、高容量密度化が実現できる。複合体の形態としては、コアシェル構造、サイドバイサイド構造、雪ダルマ構造、イイダコ様構造などがあるが、中でもコアシェル構造になったものが好ましい。

【0013】

ガラス転移温度の測定方法は、例えば、示差走査型熱量計 (DSC) により測定することができる。好ましい複合体は、0℃未満のガラス転移温度を有する重合体と、0℃以上のガラス転移温度を有する重合体からなる複合体である。本発明で用いる複合体は、DSC による測定によって 2 つ以上のガラス転移温度が観測されるものが好ましいが、観測されないものであっても、重合時の単量体組成から、異なるガラス転移温度を有する重合体であることが推定できる場合は、それによって複合体が形成されているとする。2 つのガラス転移温度の差は、通常 20℃以上、好ましくは 50℃以上である。

【0014】

複合体を構成する重合体は、特に制限は無いが、好ましくはフッ素原子を含まない非フッ素系の重合体であり、その中でも、共役ジエン単量体を重合して得られる共役ジエン系重合体、アクリレート単量体を含む単官能エチレン性不飽和単量体を重合して得られるビニル系重合体が好ましい。

【0015】

本発明に好適に使用される共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体を重合したものであり、通常、共役ジエン単量体を10%以上、好ましくは20%以上共重合したものである。共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエンなどが挙げられる。これらは単独で重合しても共重合してもよい。

共重合可能な他の単量体としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン単量体；スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-プロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン単量体などがある。また、重合体は水素添加されていても良い。

共役ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、水素化SBR、水素化NBRなどが挙げられる。

【0016】

本発明に使用されるビニル系重合体は、少なくとも一種の単官能エチレン性不飽和単量体単位を有する、共役ジエン単量体を含まない重合体である。単官能エチレン性不飽和単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのα, β-不飽和ニトリル化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン等が挙げられる。特に好ましいのは、一般式 (1) $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}\cdot\text{R}^2$ で表される(メタ)アクリル酸エステルなどのアクリレート系単量体を50質量%以上重合して得られるアクリレート系重合体である。一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は、アルキル基またはシクロアルキル基をあらわす。 R^2 は特に限定されないが、好ましくは炭素数が1~18のアルキル基であり、より好ましくは3~14、特に好ましくは4~12のアルキル基である。

【0017】

アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられる。中でも、アクリル酸n-ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。これらのアクリレート系単量体は単独で用いても2つ以上を併用しても良い。

【0018】

本発明に用いる複合体は、第一段目の重合体を与える単量体をまず重合し、この重合体をシード粒子として所定量を別の重合容器に添加した後、第二段目となる重合体を与える

単量体を重合する方法；第一段目となる重合体を与える単量体を重合し、同一重合容器内で第二段目となる重合体を与える単量体の重合を行う方法などにより製造される構造を持つことが好ましい。この複合体の構造は、第一段目の重合体がコア部、第二段目の重合体がシェル部となるコアシェル構造を取っていると考えられる。なお、いずれの方法においても、第一段目の重合体の重合転化率は通常70質量%以上、好ましくは90質量%以上である。第二段目の重合体を与える単量体を仕込む方法としては、単量体を全量一括で仕込み重合する方法、あるいは、単量体混合物を重合の始めから連続的に添加する方法などをとることができる。また、これらの仕込み方法を組み合わせることもできる。重合温度は、第一段目、第二段目いずれも通常30～90℃、好ましくは50～80℃である。重合時間は、通常2～10時間である。以上のようにして製造された複合体を含むバインダーを用いて電極を作成することで、電極の強度が向上する。

【0019】

上記複合体のコアとシェルの割合は、特に限定されないが、質量比でコア部：シェル部が通常20：80～80：20、好ましくは30：70～70：30、より好ましくは40：60～60：40である。

【0020】

上記複合体は微粒子であることが好ましい。微粒子の粒子径は、通常10～10000nm、好ましくは10～1000nm、より好ましくは50～500nm、特に好ましくは80～200nmである。粒子径が大きすぎると結着力が低下する傾向がある。逆に、粒子径が小さすぎると電極活物質の表面を覆い隠して内部抵抗が増加する傾向がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ重合体粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

【0021】

本発明のバインダーは、本発明の効果を損なわない範囲でその他の非水溶性の重合体を少量含んでいても良い。その他の非水溶性の重合体としては、例えば、アクリロニトリル・1-オレフィン共重合体；アクリロニトリル・ブタジエンゴムおよびその水素化物などのニトリル系重合体；ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン系共重合体などの共役ジエン系重合体；エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体などのエチレン系重合体；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素系重合体；等が挙げられる。

【0022】

本発明で用いる電極活物質は、リチウムイオン二次電池で使用される正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 などの遷移金属硫化合物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物；が例示される。ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子も使用できる。また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ(MCMB)、ピッチ系炭素繊維などの炭素質物質、ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。

また、レドックスキャパシタに使用される活物質として、 RuO_2 などの金属酸化物などが挙げられる。

【0023】

電気二重層キャパシタの場合には、電極活物質として、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500\sim5,000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1,000\sim3,000\text{m}^2/\text{g}$ の炭素質物質が使用される。例えば、活性炭、ポリアセン、カーボンウイスカ、グラファイト等の粉末あるいは繊維を使用することができる。電気二重層キャパシタ用電極活物質の粒子径は好ましくは活性炭であり、活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。また、特開平11-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用い

ることができる。電気二重層キャパシタ用電極活物質の粒子径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0024】

本発明におけるバインダーの使用量は、電極活物質100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 20$ 質量部、より好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質や導電性付与材が脱落しやすい傾向になり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大する傾向になる。

【0025】

本発明のガラス転移温度の異なる2つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して得られる混合物を得る工程において、必要に応じて導電性付与材を混合してもよい。導電性付与材は電極活物質等と混合した後に本発明の混合工程に共することが好ましい。具体的には、カーボンブラック、ケッチェンブラック（アクゾ ノーベル ケミカルズ ベスローテン フェンノートシャップ商標）、アチレンブラック、カーボンウィスカ、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素系導電性付与材、；酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の粒子及び金属ファイバなどの金属系導電性付与材；などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。導電性付与材を混合することにより、前記電極活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質100質量部に対して通常 $0.1 \sim 20$ 質量部、好ましくは $2 \sim 10$ 質量部である。

【0026】

電気二重層キャパシタ電極においては、炭素質材料（活物質および導電性付与剤）を、前記混合物中に、通常 $50 \sim 99.9$ 質量%、好ましくは $70 \sim 98$ 質量%、より好ましくは $80 \sim 96$ 質量%使用する。

【0027】

リチウムイオン電池の正極においては、導電性付与剤を前記混合物中に、通常 $1 \sim 20$ 質量%、好ましくは $2 \sim 10$ 質量%使用する。

また、リチウムイオン電池の負極においては、炭素質材料（活物質および導電性付与剤）を、前記混合物中に、通常 $50 \sim 99.9$ 質量%、好ましくは $70 \sim 98$ 質量%使用する。活物質と導電性付与剤との配合比率は、質量基準で、通常 $200/1 \sim 5/1$ 、好ましくは $100/1 \sim 10/1$ である。

【0028】

本発明の製造方法における混合物を得る工程では、バインダーと、活物質と、必要に応じて導電性付与剤とを、通常、ミキサーで均一に混合する。ミキサーとしては、リボンミキサー、コニーダ、インターナルミキサー（パンバリーミキサー）、双腕型ニーダー、ペドルミキサー、セルフクリーニング型ニーダー、スクリュエー押し出し機、スクリュエー型ニーダー、ヘンシェルミキサー、遊星運動型ミキサー、マラー型ミル、アイリッヒミル、らい潰機などを用いることができる。

【0029】

バインダーは、液状媒体に分散されたものを使用してもよいし、乾燥状態で使用してもよい。液状媒体に分散されたバインダーは、導電性付与剤、及び活物質の周りにバインダーを含む液体が塗膜状にコーティングされ、バインダーが均一に導電性付与剤、活物質と分散される。乾燥状態のバインダーを使用する場合は、より強い攪拌力が得られるとの観点から、円筒状容器内でブレードが高速回転するヘンシェルミキサー、Σ型の羽根の回転する双腕型ニーダー、扇形のパドルの軸が回転するパドルミキサーなどが好ましく使用される。また粒子状バインダーを分割して添加することが均一な分散に好ましい。

【0030】

複合体が、共役ジエン系及び／又はビニル系重合体で構成されている場合は、共役ジエン系及び／又はビニル系重合体の融点以下の温度で混合することが好ましい。より好まし

くは共役ジエン系及び／又はビニル系重合体の融点よりも20℃以上低い温度で混合する。共役ジエン系及び／又はビニル系重合体の融点以上になると活物質や導電性付与剤粒子が合一し易くなる傾向がある。得られた混合物を真空乾燥機、気流式乾燥機などを用いて乾燥し、必要に応じて粉碎して粉末状混合物を得る。

【0031】

本発明における乾式成形法は、塗装やスプレーなどのいわゆる「湿式成形法」に対する概念である。乾式成形法としては、例えば、加圧成形法、粉体成形法、ロール圧延法、押出し成形法などが挙げられる。乾式成形を用いることで、活物質表面をバインダーが覆いすぎることがなく、容量の低下を防ぐことが出来る。乾式成形法においては、必要に応じて成形助剤を併用しても良いが、成型時の固形分濃度は通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。成形助剤としては、例えば、水；アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；灯油、ナフサ等の炭化水素類；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ラウリン酸等の脂肪酸；ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドのような脂肪族アミド類；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテルなどのノニオン界面活性剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類；が挙げられる。これら成形助剤は、単独で使用しても、2種以上併用しても良い。これら成形助剤は、使用する重合体の種類や組み合わせによって、必要に応じて用いることができる。

【0032】

シート状に成形する方法としては、粉体成形法、押出し成形法、加圧成形法、ロール圧延法が挙げられるが、これらに限定されない。具体的には、不揮発分95%以上の粉末状混合物を被塗面上に散布し、これを粉体の融点以上の温度で硬化させて連続塗膜を形成させる粉体成形方法（特願2003-190789号公報）、成形機から押し出されるとき樹脂がペースト状になることからペースト押出しとも呼ばれる、フィルム、シート、パイプなどのようなエンドレスの長尺物を連続成形する押し出し成形法（特願2003-185217号公報）、金型に混合物を充填し圧力を加えることで混合物の粒子の再配列、変形、破壊により緻密化を行い成形する加圧成形法（特願2003-186986号公報）などがある。

【0033】

成形される電極層の厚みは、 $50\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 、電極層密度は $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ であるのが好ましく、 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ が更に好ましい。電極層密度、厚みを大きくすると、電極の抵抗が大きくなるが、本発明の製造方法を使用すると、内部抵抗の小さい電極層が得られるため、電極全体の抵抗が従来の方法で得られる電極と同じ時は、本発明の製造方法で得られる電極の電極層の密度、厚みを大きくすることができ、その結果としてエネルギー密度を上げることができる。

【0034】

<電極>

上記の方法によって得られる電極層を、集電体と積層することにより電極が得られる。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属材料からなるものが好ましい。金属材料はシート状（金属箔）やフィルム状、あるいは網状のものを用いることができる。また、カーボン繊維織物、マット、導電ゴムシートおよびこれらの積層物も集電体として用いることができる。中でも金属箔からなる集電体が好ましく、アルミニウム箔からなる集電体が特に好ましい。金属箔の厚みは、 $5\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ である。

【0035】

集電体と電極層との積層の方法は、特に限定されない。例えば、加圧成形により形成した電極層に集電体の金属箔を張り合わせる方法や、金属を電極層上に蒸着する方法があげられる。また、電極層の加圧成形を成形型内で行う場合は、集電体を設置した成形型内に

前記混合物を供給し、加圧成形を行うと、電極層の形成と同時に電極層と集電体とを積層することが可能であり、工程を簡略化することができる。

【0036】

電気二重層キャパシタ用の電極を得るには、集電体に予め導電性接着剤を塗布しておくことが電極、集電体間の内部抵抗を小さくするうえで好ましい。集電体上に予め塗布される導電性接着剤は、水または有機溶剤中でアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック等の導電性付与剤を、粉末やラテックス状のゴムや熱可塑性樹脂からなる公知の導電性接着剤用バインダーと、分散剤と混練して得ることができる。具体的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、あるいはカーボンブラック等の導電性付与剤 100 質量部に対して導電性接着剤用バインダーを 5～40 質量部加え、剪断を加えることができる混練機を用いて製造することができる。導電性接着剤の製造に用いる導電性接着剤用バインダーの使用量が 5 質量部よりも少ないと電極と集電体の接着が不十分になる。一方、導電性接着剤用バインダーの使用量が 40 質量部より多くなると導電性付与剤の分散が不十分になり、内部抵抗が大きくなる。

【0037】

導電性接着剤の集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、乾燥した後形成される導電層の厚さが通常 0.5～10 μm 、好ましくは 2～7 μm となるように塗布量が調整される。

【0038】

このようにして塗布された導電性接着剤を乾燥する。乾燥方法は特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、応力集中により導電性接着剤層に亀裂が入ったり、集電体から剥離したりしない範囲で、できるだけ早く液状媒体を除去できるように調整する。

以上の方法によって、電気化学素子用電極の工業的規模での大量生産ができる。

【実施例】

【0039】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部及び%は、特に断りがない限り重量基準である。

【0040】

(1) 水分散重合体 A の製造

メカニカルスターラー及びコンデンサーを装着したガラス製フラスコに、窒素雰囲気下、脱イオン水 674.9 部と 28% ラウリル硫酸ソーダ水溶液 7.1 部、及びトリポリリン酸ナトリウム 0.8 部を仕込んだ。次に、反応器の内容物を攪拌しながら 75℃ に加熱した。続いて 2.44% 過硫酸アンモニウム水溶液 82 部を反応器に添加し、表 1 記載の第 1 段の単量体 (1-1) を 2 時間かけて一定の速度で反応器に添加した。重合転化率は 98% であり、得られた重合体の粒子径は 90 nm であった。次に、脱イオン水 387.6 部、28% ラウリル硫酸ソーダ 17.6 部を添加し、第 2 段の単量体 (1-2) を反応器に 2 時間かけて一定の速度で添加した。次に、反応温度を 80℃ に保って 3 時間反応を継続して水分散重合体 A を得た。全単量体に対する重合転化率は 99% であり、重合体の組成比は、単量体仕込み比と一致した。得られた水分散重合体の粒子径は 110 nm、固形分濃度は 40% であった。また、水分散重合体 A を用いて約 0.1 mm 厚の重合体膜ができるようにガラス板に流延し、室温で 24 時間風乾し、さらに 120℃ で 2 時間真空乾燥してキャストフィルムを作製しガラス転移温度を示差走査型熱量計 (DSC) を用いて毎分 5℃ で昇温して測定したところ、約 -60℃ と約 20℃ にガラス転移温度が見られた。

【0041】

(2) 導電性付与剤分散体の製造

アセチレンブラック 100 部、10% カルボキシメチルセルロース水溶液 (セロゲン 7

H；第一工業製薬製）40部をニーダーにて混練したものを水で希釈して、導電性付与剤分散体を得た。

【0042】

(3) 導電性接着剤の製造

アセチレンブラック100部、10%カルボキシメチルセルロース水溶液（セロゲン7H；第一工業製薬製）20部、カルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス（固形分濃度40%；粒子径0.12 μ m）12.5部、及び軟水10.2部をニーダーにて混練した後、軟水で希釈して光散乱法で測定したアセチレンブラックの平均粒子径が0.5 μ mの固形分濃度30%の導電性接着剤を得た。

【0043】

(実施例1)

比表面積1500m²/g、平均粒径10 μ mの高純度活性炭粉末75部、導電性付与剤分散体16.7部、カルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス（固形分濃度40%；粒子径0.12 μ m）12.5部、水分散重合体Aをスプレー乾燥して得られた粉末15部をニーダーにて混合し、減圧下に乾燥し、粉末状混合物を得た。ここで、スプレー乾燥とは、分散液を噴霧することにより、固形分を乾燥させる方法である。

導電性接着剤を乾燥後厚みで5 μ mになるように塗布したアルミニウム集電体上に、この粉末状混合物をスクリーフィーダーにて散布し、ロールを通して表面を均した。粉末状混合物の散布された集電体を200℃に加熱し、粉末状混合物を融解させ、次いでロールプレスして電極厚み120 μ mのキャパシタ用電極を得た。

【0044】

また、導電性接着剤の層を形成させた長尺状の集電体を用いて、粉末状混合物の散布、融解、ロールプレスを連続して行った。粉末状混合物を均一に集電体上に散布でき、長尺状のキャパシタ用電極シートが安定して製造できた。

【0045】

(比較例1)

表1に記載の(1-1)に代え(2-1)、(1-2)に代え(2-2)を用いた以外は実施例1と同様に水分散重合体Bを製造した。実施例1と同様にガラス転移温度を測定したところ、30℃付近に一つのみガラス転移点が見られた。上記活性炭粉末75部、導電性付与剤分散体16.7部、カルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス（固形分濃度40%；粒子径0.12 μ m）12.5部、水分散重合体B37.5部とを、プラネタリーミキサーを使用して、水を添加しながら混練し、固形分濃度40%の電極用スラリーを調製した。この電極用スラリーを、導電性接着剤で処理した集電体上に塗布し、200℃で乾燥させ、電極厚み120 μ mのキャパシタ用電極を得た。

なお、上記の方法で調製した電極用スラリーをガラス製ビーカーに移して1時間攪拌したところ、スラリーは流動性を失った。その時の固形分濃度は41%であった。このように比表面積の大きい炭素質物質、特に活物質として活性炭粉末を用いた場合、電極用スラリーは僅かな濃度変化で流動性を失うため、連続操作が難しいことが確認された。

【0046】

【表1】

表1

	単量体混合物 (数字は質量部)		T g ℃
重合体A	1-1	EHA40/ST8.5/EDMA2	-60
	1-2	BA19/MMA27/DEMA1.5/MAA2	20
重合体B	2-1	BD16.5/ST18/MMA15/IAO.5/MSDO.05/DMO.1	30
	2-2	BD5/BA2/MMA9/ST32.5/AAO.5/IA1/MSDO.1/DMO.05	

【0047】

EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

BD: ブタジエン

ST: スチレン

EDMA: エチレングリコールジメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

MAA: メタクリル酸

BA: ブチルアクリレート

IA: イタコン酸

AA: アクリル酸

MSD: α -メチルスチレンダイマー (分子量調節材)

DM: t-ドデシルメルカプタン (分子量調節材)

【0048】

<2>電極の評価

・キャパシタの内部抵抗と容量の測定

実施例1および比較例1で得られた電極を切り抜き、直径15mmの円形電極をそれぞれ2枚得た。電極層の面が内側になるようにして、直径18mm、厚さ40 μ mの円形セルローズ製多孔膜からなるセパレータを2枚の該円形電極で挟んだ。これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm)中に収納した。200℃で3時間真空乾燥した後、この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。こうして得た電気二重層キャパシタについて、内部抵抗とキャパシタ容量を測定した。

【0049】

・ピール強度

実施例1および比較例1で得られた電極シートを幅2.5cm×長さ10cmの矩形に切り、電極層表面にセロハンテープを貼り付け、電極を水平なテーブル台上に集電体側を下にして固定し、テープを50mm/分の速度で180°方向に引き、電極層が剥離したときの強度(N/cm)を測定した。10回の測定値の平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

【0050】

【表2】

表2

	内部抵抗 ΩF	容量 F/g	ピール強度 N/cm
実施例1	3.3	60.2	0.07
比較例1	3.8	55.3	0.02

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 低抵抗で、容量の高い、高性能の電気化学素子用電極を、効率的に連続操作することが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、ガラス転移温度の異なる2つ以上の重合体からなる複合体を含むバインダーと、電極活物質とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を乾式成形することにより、アルミニウム箔などからなう集電体上に電極層を形成する工程を有することを特徴とする方法により電気化学素子用電極を製造する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-400567
受付番号	50301971234
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年12月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月28日

特願 2 0 0 3 - 4 0 0 5 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017621

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-400567
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse